



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 35 38 732.7  
②② Anmeldetag: 31. 10. 85  
④③ Offenlegungstag: 26. 6. 86

Behördeneigentum

Best Available Copy

DE 3538732 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
20.12.84 CH 6058/84-6

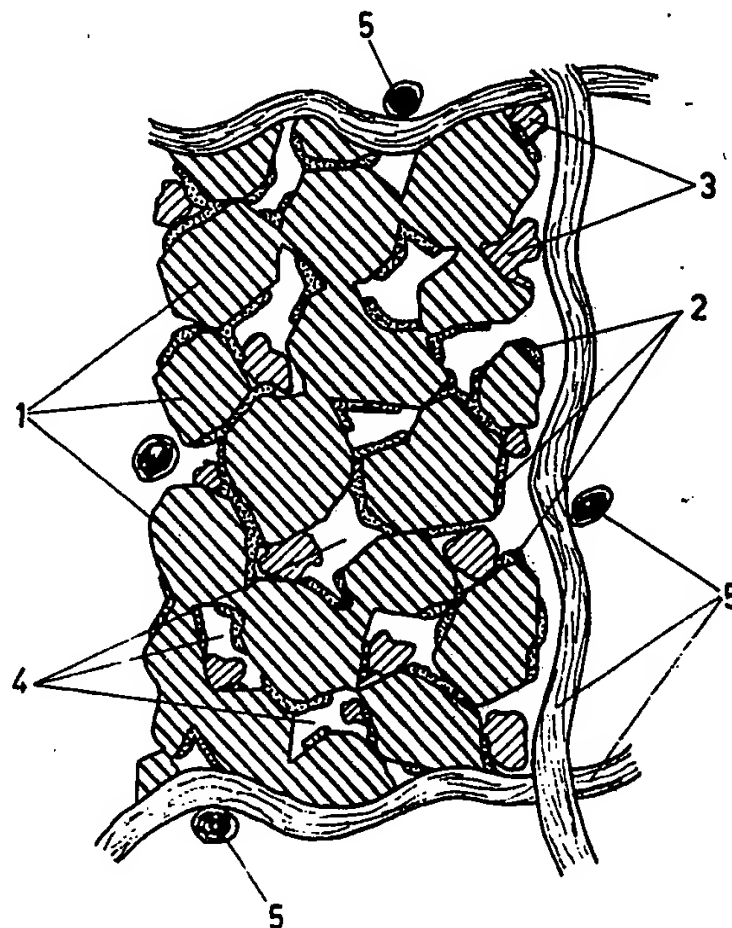
⑦① Anmelder:  
BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden,  
Aargau, CH

⑦④ Vertreter:  
Lück, G., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 7891  
Küssaberg

⑦② Erfinder:  
Carcer, Bruno, Aarau, CH; Devantay, Hubert, Dr.,  
Neuenhof, CH; Müller, Klaus, Dr., Baden, CH;  
Schellenberg, Claude, Birmenstorf, CH

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere zur elektrochemischen  $H_2O_2$ - und  $H_2$ -Herstellung und Elektrode für eine elektrochemische Zelle

Eine gas- und flüssigkeitsdurchlässige Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere für die Herstellung von  $H_2O_2$  oder  $H_2$  besteht aus einem gesinterten porösen Verbundwerkstoff aus teilweise von einem Binder (2) umhüllten Partikeln aktiven Kohlenstoff (1) mit eingelegten Partikeln eines hydrophoben Werkstoffs (3), welcher letzterer die Poren (4) teilweise ausfüllt. Die Elektrode wird durch Aufschlämmen von Pulvern des aktiven Kohlenstoffs (1), des Binders (2) und des hydrophilen Werkstoffs (3) in einem organischen Lösungsmittel, Anrühren einer streichfähigen Paste oder einer fließfähigen Suspension, Füllen einer Form, Austreiben des Lösungsmittels durch Strahlungswärme und Sintern der trockenen Masse hergestellt.



DE 3538732 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer porösen Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere zur elektrochemischen Herstellung von  $H_2O_2$  oder  $H_2$ , dadurch gekennzeichnet, dass 70 bis 80 Gewichtsteile eines Pulvers aus aktivem Kohlenstoff (1) der Körnung 30 bis 300  $\mu m$  mit 10 bis 20 Gewichtsteilen einer 4 bis 8 Gew.-%igen Lösung von Polyvinylidenfluorid in Dimethylformamid als Lösungsmittel und mindestens 5 Gewichtsteilen Polytetrafluoräthylenpulver der Körnung 10 bis 100  $\mu m$  gemischt und zu einer streichfähigen Paste angerührt werden, dass die besagte Paste auf ein aus einer Aluminiumfolie bestehendes, auf ebener Unterlage liegender und durch einen Rahmen am Umfang abgedecktes Substrat aufgegeben und glattgestrichen wird anschliessend unter Vermeidung von Rissen mittels einer Infrarotlampe getrocknet wird, dass der auf diese Weise erzeugte flächige Körper samt Rahmen während 1/2 bis 4h auf einer Temperatur im Bereich von 180 und 400°C gehalten, gesintert und schliesslich auf Raumtemperatur abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sintervorgang unter Schutzgas durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sintervorgang unter einem Druck von  $10^2$  bis  $10^4$  Pa durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sintervorgang zwischen geheizten Platten unter einem Anpressdruck von 1 bis 10 MPa durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat vor dem Aufgeben der streichfähigen Paste mit einem aus Graphitfasern oder aus einem Graphitgewebe bestehenden Gerüst abgedeckt und die besagte Paste in das Gerüst eingestrichen wird.
6. Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere zur elektrochemischen Herstellung von  $H_2O_2$  oder  $H_2$ , bestehend aus einem gas- und flüssigkeitsdurchlässigen porösen Verbundwerkstoff auf der Basis von aktivem Kohlenstoff (1), dadurch gekennzeichnet, dass ein der elektrischen Stromleitung dienendes Gerüst aus Graphitfasern (5) und/oder einem Graphitgewebe vorhanden ist, und dass die Grundmasse aus einem Sinterkörper aus zum Teil mit Polyvinylidenfluorid oder Polyäthylen oder Polypropylen als Binder (2) umhüllten Partikeln aus elektrochemisch-katalytisch aktivem Kohlenstoff (1) besteht, wobei ein Teil des Volumens der Poren (4) mit Partikeln aus einem hydrophoben Werkstoff (3) zur Einstellung des Hydrophobiegrades ausgefüllt ist.
7. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aktive Kohlenstoff (1) Glaskohlenstoff ist.
8. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe Werkstoff (3) Polytetrafluoräthylen oder Graphitfluorid ist.
9. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der Poren (4) 10 bis 60 % beträgt.

10. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Grundmasse, ohne Porenvolumen gerechnet,  
aus 70 bis 90 Gew.-% aktivem Kohlenstoff (1), 1 bis  
10 Gew.-% Polyvinylidenfluorid (2), Rest Polytetra-  
fluoräthylen (3) besteht.
- 5

121/84

20.12.84

Br/dh

- 1 -

Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere zur elektrochemischen  $H_2O_2$ - und  $H_2$ -Herstellung und Elektrode für eine elektrochemische Zelle

---

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1 und von einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere zur elektrochemischen  $H_2O_2$ -Erzeugung nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 6.

Gas- und flüssigkeitsdurchlässige poröse Elektroden werden in zahlreichen Ausführungsformen in elektrochemischen Zellen (Elektrolyse, Brennstoffzellen, Synthese) eingesetzt. Dabei nimmt Kohlenstoff in verschiedenen Konfigurationen, meist mit Kunststoffen als Bindemittel eine hervorragende Stellung ein. Derartige Elektroden und ihre Herstellungsverfahren sind unter anderem bekannt aus:

- 15 1) Chia-tsun Liu, "Effects of physical structure on the performance of bifunctional air electrodes", in Porous Electrodes, Theory and Practice, Proceedings Vol. 84-8,

Electrochemical Society, Pennington NJ (1984), Seiten  
191 - 208,

2) K.Kordes, J. Gsellmann, S. Jahangir u. M. Schautz,  
"The technology of PTFE-bonded carbon electrodes",  
5 ebenda, Seiten 163 - 190,

3) S. Motoo, M. Watanabe u. N. Furuya, "Gas diffusion  
electrode of high performance", in Journal of Elec-  
troanalytical Chemistry, Band 160 (1984), Seiten  
351 - 357,

10 4) S. Motoo u. N. Furuya, "Gas diffusion electrode for  
hydrogen evolution", ebenda, Band 161 (1984), Seiten  
189 - 191.

Elektroden, bzw. Stromkollektoren aus porösen Sinter-  
massen auf der Basis von Kohlenstoff mit Metallgewebe-  
15 armierungen, insbesondere für die Kathodenseite sind  
ferner aus der DE-A-2 610 253 (System Metallgitterarmie-  
rung/Metallfasern/Kohlenstoff/Kunststoffbinder aus Poly-  
äthylen, Polytetrafluoräthylen, Polyvinylchlorid) und  
aus der DE-A-2 905 168 (System Metallgitterarmierung/  
20 Graphit/Polytetrafluoräthylen-Binder) bekannt.

Insbesondere für die Herstellung von  $H_2O_2$  sind jedoch  
mit Metallgeweben armierte Elektroden wegen ihrer Korro-  
sionsanfälligkeit und chemischen Instabilität nicht ver-  
wendbar. Ausserdem haben Verbundwerkstoffe mit Binder  
25 aus z.B. Polytetrafluoräthylen in Anbetracht der hohen  
Druckunterschiede in den Elektroden im allgemeinen un-  
genügende Festigkeitseigenschaften. Auch sind die für  
derartige Binder erforderliche Sintertemperaturen oft  
zu hoch, um eine genügende Aktivität des Kohlenstoffs

in den fertigen Elektroden zu gewährleisten. Die bekannten Materialkombinationen sind entweder zu hydrophil oder zu hydrophob und erlauben praktisch keinen Freiheitsgrad zur Verwirklichung eines bestimmten Hydrophobiegrades.

Es herrscht daher ein grosses Bedürfnis nach neuen Materialien auf dem Gebiet der Elektroden für elektrochemische Zellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine poröse Elektrode, vorzugsweise Kathode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere für  $H_2O_2$ - oder  $H_2$ -Gewinnung sowie ein Herstellungsverfahren anzugeben, die bei hoher Gas- und Flüssigkeitsdurchlässigkeit, hoher elektrochemisch-katalytischer Aktivität und elektrischer Leitfähigkeit eine hohe mechanische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit besitzt und je nach Verwendungszweck die Einstellung eines gezielten Hydrophobiegrades gewährleistet. Das Herstellungsverfahren soll einfach sein und unter Vermeidung hoher Temperaturen die Aktivität des zur Verwendung gelangenden Kohlenstoffs nicht beeinträchtigen.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 und des Anspruchs 6 angegebenen Merkmale gelöst.

Das Grundprinzip der Erfindung besteht in einer Aufgabentrennung des für die Gerüstfestigkeit, Porosität und weiterer mechanischer Eigenschaften massgebenden Kunststoffbinders der Kohlenstoffpartikel und eines variablen, frei wählbaren Anteils eines hydrophoben Werkstoffs zur gezielten Einstellung des Hydrophobiegrades. Dadurch wird dem Konstrukteur und Betriebsmann die grösstmögliche

Freiheit der Wahl von Struktur, Leitfähigkeit, Festigkeit, chemischer Stabilität und Durchlässigkeit in die Hand gegeben.

Die Erfindung wird anhand der durch eine Figur näher  
5 erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt die Figur einen Ausschnitt eines Querschnitts durch eine poröse Elektrode. 1 ist der in Form eines mit einzelnen Pulverpartikeln aufgebauten Gerüsts vorliegende elektrochemisch-katalytisch aktive Kohlenstoff.  
10 Die einzelnen Partikel aus Kohlenstoff 1 sind wenigstens teilweise von vorwiegend in der Form von Häuten und Filmen vorliegenden Schichten des Binders 2 umhüllt. Der dazwischenliegende Raum wird teilweise durch Partikel eines hydrophoben Werkstoffes 3 ausgefüllt, der zur Ein-  
15 stellung des Hydrophobiegrades des gesamten Verbundwerkstoffes dient. 4 sind die für die Gas- und Flüssigkeitsdurchlässigkeit notwendigen Poren. 5 stellt die für die alternative Verstärkung (Bewehrung) vorgesehene Graphitfaser, z.B. ein Graphitgewebe, dar.

#### 20 Ausführungsbeispiel I:

Es wurde eine streichfähige Paste nach folgendem Verfahren hergestellt: Zunächst wurde eine Lösung von 8 Gew.-% Polybvinylidenfluorid (SKW Trostberg Vidar) in Dimethylformamid als Lösungsmittel hergestellt. 15 Gewichtsteilen dieser Lösung wurden 75 Gewichtsteile Glas-  
25 kohlenstoffpulver (Sigri Sigradur G) von 30  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser und 10 Gewichtsteile Polytetrafluoräthylen-Pulver (du Pont Teflon 702 N) von 10  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser zugegeben. Das Ganze wurde durch-  
30 gemischt und zu einer Paste verrührt, welche hierauf in eine mit Aluminiumfolie ausgelegte flache Form von quadratischer Grundfläche und ca. 1 mm Tiefe gegeben



wurde. Die glatt gestrichene Masse wurde nun mittels Infrarotstrahler vorsichtig getrocknet unter Vermeidung jeglicher Rissbildung. Dies wurde durch vergleichsweise langsamen Entzug der Feuchtigkeit erreicht. Der getrocknete Körper wurde nun samt Form auf eine Sintertemperatur von 250°C gebracht und auf dieser Temperatur während 2h gehalten. Hierauf wurde die fertige, als Sinterkörper vorliegende plattenförmige Elektrode von der Aluminiumfolie abgelöst. Falls dabei Schwierigkeiten auftreten, kann mit Natronlauge nachgeholfen werden.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Eine giessbare, die festen Partikel in Suspension enthaltende Flüssigkeit wurde wie folgt hergestellt:

70 Gewichtsteile Glaskohlenstoffpulver (Sigri Sigradur G) der Körnung 30  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  wurden mit 15 Gewichtsteilen Polyvinylidenfluorid-Pulver (SKW Trostberg Vidar) der Körnung 0,1  $\mu\text{m}$  bis 1  $\mu\text{m}$  und 15 Gewichtsteilen Polytetrafluoräthylen-Pulver (du Pont Teflon 702 N) der Körnung 10  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  gemischt und mit der dreifachen Gewichtsmenge von Terpeneol aufgeschlämmt. Die die festen Partikel in Suspension enthaltende Flüssigkeit wurde in einer mit Aluminiumfolie ausgekleidete und mit einem dünnen Gewebe aus Graphitfasern bedeckte rechteckige Form von 2 mm Tiefe gegossen und das Terpeneol mittels Infrarotstrahler verdunstet. Der vorgetrocknete Körper wurde in gleicher Weise weiterbehandelt, wie in Beispiel 1 angegeben wurde.

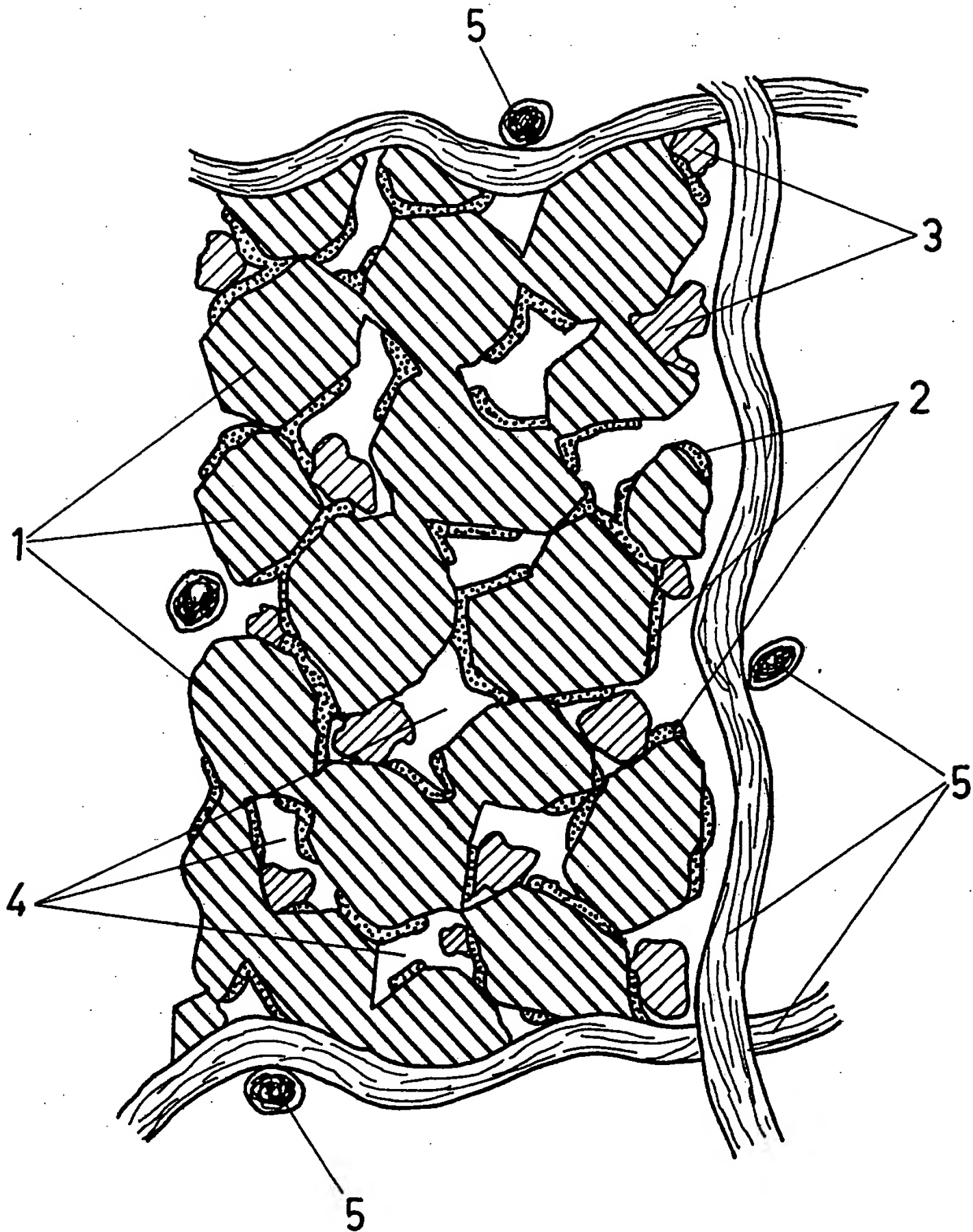
Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele begrenzt. Als aktiver Kohlenstoff kann auch Graphit genommen werden. Der Gewichtsanteil des aktiven Kohlenstoffs gemäss Verfahren nach Beispiel 1 kann 70 bis 80

- Teile betragen, wobei die Körnung in den Grenzen von 10  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  schwanken kann. Als Binder für den aktiven Kohlenstoff kann neben Polyvinylidenfluorid auch Polyäthylen oder Polypropylen verwendet werden. Der Gewichtsanteil des Binders kann gemäss Verfahren nach Beispiel 1 10 bis 20 Teile einer 4 bis 8 Gew.-%igen Lösung in einem organischen Lösungsmittel betragen. Als hydrophober Werkstoff kann neben Polytetrafluoräthylen auch ein anderer Stoff, z.B. Graphitfluorid Verwendung finden.
- 10 Die gemäss Verfahren nach Beispiel 1 zu verwendende Körnung dieses Stoffes kann vorteilhafterweise 10 bis 100  $\mu\text{m}$  betragen, der Anteil mindestens 5 Gewichtsteile.

- Der Sinterprozess kann bei einer Temperatur im Bereich von 180°C bis 400°C während 1/2h bis 4h mit oder ohne Verwendung von Schutzgas durchgeführt werden. Die dabei vorhandenen Drücke können in Abweichung von Atmosphärendruck  $10^2$  bis  $10^4$  Pa betragen. Der Sinterprozess kann vorzugsweise auch zwischen geheizten Platten unter einem Anpressdruck von 1 bis 10 MPa durchgeführt werden.

- 20 Der fertige Elektrodenkörper kann ein Porenvolumen von 10 bis 60 % aufweisen. Ferner kann die Grundmasse, ohne Porenvolumen gerechnet, aus 70 bis 90 Gew.-% aktivem Kohlenstoff, 1 bis 10 Gew.-% Binder, vorzugsweise in Form von Polyvinylidenfluorid, Rest hydrophober Werkstoff, 25 vorzugsweise Polytetrafluoräthylen bestehen.

-10-  
- Leerseite -



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**